

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA STROJNÍ
KATEDRA MATERIÁLU

D i p l o m o v á p r á c e

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA STROJNÍ
KATEDRA MATERIÁLU

Studijní program: M2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: 2303T002 Strojírenská technologie
Zaměření: Materiálové inženýrství

Studium stavu povrchové energie a adheze polymeru

Study of surface energy and adhesion of polymer

KMT-273

Petr Hrouda

Vedoucí práce: Ing. Jan Hladík PhD
Konzultant: Prof. RNDr. Petr Špatenka, Csc.
Počet stran: 39
Počet tabulek: 6
Počet obrázků: 22
Počet grafů: 8
Počet příloh: 7

3.1.2013

Seznam zkratek

HDPE-high density polyethylen

LDPE-low density polyethylen

PE-polyethylen

PP-polypropylen

PTFE-polytetrafluorethylen(teflon)

CHCl₃-chloroform

t-čas

δ -volná povrchová energie měřící kapaliny

ρ -hustota

η -viskozita

θ -kontaktní úhel mezi kapalinou a materiálem

c-faktor geometrického vlivu prášku a nosiče

r-poloměr kapiláry

n-počet kapilár

sccm-standartní kubický centimetr za minutu

PODĚKOVÁNÍ:

Touto cestou bych chtěl poděkovat Ing. Janu Hladíkovi PhD za teoretické i praktické vedení mé diplomové práce. Naše spolupráce probíhala na velmi profesionální a zároveň přátelské úrovni. Velký dík také patří profesorům a asistentům na Kansas State University , PUCP v Limě a hlavně všem mým vyučujícím na TU v Liberci, díky kterým jsem získal řadu neocenitelných vědomostí a znalostí v dalším studiu.

Závěrem bych chtěl poděkovat svým rodičům za morální a finanční podporu, kterou mi během studia poskytovaly a bez nichž bych si studium na vysoké škole nemohl dovolit.

Anotace

Diplomová práce je zaměřena na studium plazmové modifikace na povrchové vlastnosti práškových polymerů. Pro srovnání byly zvoleny dva materiály. Nízkohustotní polyethylen LDPE, vysokehustotní polyethylen HDPE a polypropylen. Pro experiment byl použit nízkotlaký mikrovlnný plazmový systém v konfiguraci downstream za použití pracovního plynu O₂. Byl studován vliv doby modifikace na změnu povrchových vlastností. Tyto změny byly stanoveny měřením adheze ke kovovým přípravkům a měřením povrchové energie. Přípravky na měření adheze byly vyrobeny z oceli, mosazi a hliníku. Povrchová energie byla měřena pomocí Washburnovy metody stanovení vztlakovosti.

Z hlediska zvýšení adheze se jako nejvýhodnější projevila nejdelší provedená plazmová modifikace u obou konfigurací polyethylenů. K významnému zvýšení adheze došlo již po nejkratším modifikačním čase, následné prodlužování modifikace nemělo na adhezi tak výrazný vliv. U materiálu polypropylen nebyl zjištěn žádný nárůst adheze ani po nejdelším modifikačním cyklu.

Z hlediska zvýšení smáčivosti měla plazmová modifikace u všech zvolených materiálů pozitivní vliv na její změnu. Z výsledků je patrné, že již po nejkratším zvoleném modifikačním čase vzrostla smáčivost u všech typů studovaných polymerů. S dobou modifikace její vliv na smáčivost klesá a dochází u všech polymerů k saturaci. Plazmová modifikace měla výraznější vliv na změnu adhezních vlastností, než na smáčivost použitých materiálů.

Klíčová slova: *plazmová modifikace, MW downstream systém, polyethylen, polypropylen, práškové polymery, adheze, smáčivost, povrchová energie, vztlakovost*

Annotation

The effect of plasma discharge interaction on the properties of the surface of the polymer powders is presented in this master thesis. Two polymers were used in the experiments. Low density polyethylene LDPE, high density polyethylene and polypropylene. Low pressure downstream plasma discharge system was chosen together with O₂ as the active gas. The effect of modification time on the properties of the polymers was observed and studied. The change in the surface properties was measured by studying the adhesion force and surface energy. The change in adhesion was measured on three different materials. Steel, aluminium and brass. Washburn method was carried out to measure the change in the surface energy of the powder polymers.

In relation to results, the longest modification time had the greatest effect on adhesion on both LDPE and HDPE. The shortest modification time had the most significant effect on adhesion. Prolonging the modification cycles caused minor gain in adhesion force. No change in adhesion was observed when plasma discharge was applied to polypropylene.

Gain in surface energy was measured on all studied polymers. It is clear, that shortest modification time had the greatest effect on capillarity and by prolonging the modification time, tendency to saturation was observed. Plasma modification had a greater impact on adhesion force then surface energy.

Key words: *plasma modification, MW downstream systém, polyethylene, polypropylene, powder polymer, adhesion, wettability, surface energy, capillarity*

Obsah

1 Úvod.....	8
2 Plazmová modifikace	11
2.1 Mikrovlnný výboj.....	12
2.2 MW downstream systém.....	13
3 Polyolefiny, jejich vlastnosti a použití.....	15
3.1 Polyethylen.....	15
3.1.1 LDPE.....	18
3.1.2 HDPE.....	18
3.2 Polypropylen.....	19
4 Možnosti použití modifikovaného polymeru.....	20
5 Experiment.....	22
5.1 Použitá metoda modifikace polymerů.....	22
5.1.1 Sledované parametry modifikace.....	23
5.2 Metody vyhodnocování.....	24
5.2.1 Měření adheze.....	24
5.2.1.1 parametry tavení.....	25
5.2.2 Washburnova metoda měření vztlínivosti.....	26
6 Výsledky a diskuse.....	29
6.1 Výsledky měření adheze.....	29
6.2 Výsledky měření vztlínivosti.....	32
7 Závěr.....	37
8.Literatura.....	38

1 Úvod

V současné době, kdy jsou na materiály kladeny stále vyšší nároky, se výzkum v oblasti materiálového inženýrství orientuje na úpravy povrchu s cílem co nejvíce využít a zlepšit jejich stávající vlastnosti.

Existuje celá řada více, či méně vhodných procesů úpravy vlastností povrchu polymerů ke zvýšení adheze či smáčivosti. Konvenční metody spočívajících v chemické, či tepelné úpravě jsou v průmyslu používány již dlouhou dobu, stejně tak jako metody založené na mechanickém zvrásnění povrchu.

Nevýhodou chemických úprav vlastností povrchu je však zejména ekologická zátěž na životní prostředí a používání prostředků, které jsou zdraví škodlivé. Tyto procesy jsou také časově zdlouhavé a ekonomicky náročnější.

Tepelné ovlivňování povrchu za účelem zvyšování adheze je též použitelné jen pro určité materiály, které během procesu nedegradují a neztrácí tak během procesu na svých původních vlastnostech. V době kdy je kladen důraz na ochranu životního prostředí a zdraví nezávadných pracovišť je proto nutné hledat jiné, alternativní metody a technologie úpravy povrchu materiálu. V neposlední řadě je nutno hledat takové metody, které budou levné, rychlé a nenáročné na strojní vybavení a pracovní sílu. Plazmová modifikace povrchu tyto požadavky splňuje a v současné době je veden intenzivní výzkum s cílem rozšířit naše vědomosti a odhalit další možnosti využití této poměrně nové metody.

Plazmové technologie úpravy povrchu se již úspěšně využívají k čištění, či sterilizaci povrchu, zvýšení adheze určitých polymerů, odstranění povrchové vrstvy materiálu v řádu nm, či deponování tenkých vrstev.[1] Jejich výhoda spočívá ve variabilitě použitelných materiálů. Od prášků, polotovarů různých tvarů a velikostí, textilií či jednotlivých vláken. V materiálu nedochází ke změnám mechanických vlastností a materiál není povrchově ani v objemu nijak tepelně ovlivňován. Proces je energeticky nenáročný a z hlediska bezpečnosti práce velmi bezpečný. Z těchto důvodů se dostávají tyto technologie do popředí zájmu[2]. Nevýhody těchto procesů spočívají bezesporu ve vysoké pořizovací ceně aparatury a celkové finanční náročnosti technologií pracujících v nízkotlakém režimu. Z těchto důvodů je ekonomicky výhodnější používat tuto metodu u vysokosériové výroby, kde můžeme zajistit návratnost počáteční investice i výrobních nákladů.

Z hlediska zvýšení adheze a smáčivosti povrchu mají význam hlavně aplikace finálních úprav povrchu jako lakování, natírání, polepování, popisování či lepení.[3] Jako u mnoha jiných technologií i zde existuje určité omezení z hlediska tvaru a velikosti výrobku. Technologie plazmové modifikace však umožňuje polymer modifikovat ve formě prášku a

finální výrobek má již požadované vlastnosti a nemusí být dále jinak povrchově upravován. Oproti konvenčním technologiím (chemická a žárová povrchová modifikace) můžeme hotové výrobky okamžitě expedovat na lakovnu, lepit je, popisovat či polepovat, bez nutnosti další povrchové meziprocesy.

Ve své práci jsem pracoval se třemi polymerními materiály a třemi kovovými přípravky, na kterých jsem zkoumal adhezi modifikovaného i nemodifikovaného polymeru. Byly použity přípravky ocelové, mosazné a hliníkové a to z důvodu častého používání těchto materiálů v kombinaci s plastem.

Mezi nejdůležitější aplikace, kdy se při konstrukci kombinuje plast a kov jsou například nádoby, či potrubí petrochemických zařízení, kde plast vytváří ochrannou vrstvu na povrchu kovu.[4] Polymer také často slouží jako dekorativní vrstva. Ocel neodolává tak dobře chemikáliím jako PE, či PP. Aby tato strojní zařízení, přicházející do styku s korozním prostředím nemusela být vyráběna z drahé nerez oceli, je často vnitřní plocha potrubí či nádob opatřena vrstvou PE, či PP. Potrubí vyrobené pouze z PP, nebo PE nemá dostatečně vysoké hodnoty mechanických vlastností jako pevnost a odolnost proti zvýšeným teplotám a proto nelze u některých aplikací použít. Je důležité, aby plast na povrchu kovu dobře držel. Stejně tak tomu je i u hliníku, který je též hojně používán v petrochemickém průmyslu a stejně tak jako ocel snadno koroduje při styku s agresivními chemikáliemi. V současné době se na vnitřní povrch potrubí aplikuje tenká mezivrstva chemicky upraveného PE, která zabezpečuje styk s ochrannou vrstvou plastu. Tato metoda je však velmi drahá a jak bylo uvedeno výše, je zde používán ekologicky i finančně náročný chemický proces úpravy materiálu.

V současné době existují metody jak zkombinovat u těchto aplikací plastový díl s kovovým, ovšem tyto metody jsou finančně nákladné. Plazmová modifikace polymerních prášků si proto může najít uplatnění tam, kde cena materiálu v kombinaci s plazmovou úpravou povrchu bude nižší než u nynějších metod.

V posledních několika letech jsme svědky stále častějšího používání plastových instalatérských trubek jak v domácnostech, tak na průmyslové úrovni. Tam, kde jsou trubky vystaveny relativně malým teplotám a tlakům je to levné a účinné řešení. Problém zde však nastává při spojování těchto plastových částí s různými koncovkami a ventily, které se obvykle vyrábějí právě z mosazi. PE, či PP samovolně na povrchu mosazi nedrží a je zapotřebí vyrábět tvarově složité koncovky, které po zalití plastem vytvářejí jeden celek. Koncovky se musí složitě a draze obrábět a na plast jsou kladeny vysoké nároky na tekutost. Tyto většinou nerozebiratelné spoje jsou ovšem drahé na výrobu a jejich demontáž může být problematická.

V mojí práci se snažím potvrdit teorii, která tvrdí, že plazmová modifikace zvýší u PP a PE povrchovou energii a smáčivost, čímž výrazně přispěje k schopnosti lépe přilnout právě k materiálům jako je ocel, mosaz a hliník. Cílem této práce je přispět k bádání na poli plazmové modifikace, vzhledem k tomu, že tato moderní metoda vstupuje do popředí zájmu zejména pro svoji účinnost a ekologickou nezávadnost procesu.

2 Plazmová modifikace

V posledních letech stále častěji používané plazmové výboje nacházejí uplatnění v průmyslových aplikacích jako jsou technologie úpravy povrchu [5]. Sem řadíme technologie modifikace povrchů, leptání, deponování tenkých vrstev, nebo čištění, či sterilizaci povrchu. Podstatou plazmových procesů používaných k úpravám povrchů materiálu je vytváření aktivních částic průchodem plynu skrz plazmový výboj. Aktivními částicemi jsou označovány např. Ionty, excitované atomy, elektrony, či volné radikály. Tyto částice s vysokou energií mohou na povrchu materiálu vyvolávat chemické reakce, vytvářet vrstvy, či odstraňovat nečistoty ve formě tuků, bakterií, mastných kyselin apod.[6]

Při námi studovaném zvyšování adheze a smáčivosti povrchu materiálu se uplatňuje zejména mechanismus navazování funkčních skupin (OH) na původní řetězec. To je způsobeno chemickou reakcí vyvolanou dopadem aktivních částic na povrch materiálu. Takto upravený polymer vykazuje vyšší hodnoty povrchové energie a tím pádem i lepší smáčivost, či vyšší adhezi.[7] Plazmové výboje se používají ve dvou základních konfiguracích. V prním uspořádání je upravovaný materiál umístěn přímo, nebo v těsné blízkosti oblasti výboje. Tak je tomu např. u radiofrekvenčního výboje. V druhém případě je vzorek umístěn mimo prostor výboje. Dopadání částic na povrch materiálu je zprostředkováno pomocí proudění pracovního plynu skrz výboj. Toto druhé uspořádání je označované jako Downstream a je využíváno zejména u mikrovlnného výboje. Důvodem tohoto uspořádání je vysoká teplota plazmatu, při které by u modifikovaných polymerů docházelo k jejich degradaci. Plazmové výboje lze dále dělit na atmosférické a nízkotlaké. U nízkotlakých systémů je značnou nevýhodou nutnost vakuového zařízení, jehož provoz značně prodlužuje a prodražuje celý proces. Tato nevýhoda odpadá u atmosférických výbojů. Ve velké míře se z atmosférických metod dosud nejvíce uplatňuje korónový výboj k výrobě ozonu. Z hlediska zkrácení modifikačních časů a snížení ceny procesu v porovnání s vakuovými technologiemi probíhá v nynější době intenzivní výzkum možnosti využití atmosférických výbojů právě pro modifikaci povrchů.

Mezi nízkotlaké výboje řadíme

- stejnosměrný výboj
- radiofrekvenční výboj
- mikrovlnný výboj (popsán v kapitole 2.1)

Mezi atmosférické výboje řadíme

- korónový výboj

- dielektrický bariérový výboj
- atmosférický doutnavý výboj
- filamentární dielektrický bariérový výboj

V našem experimentu byla využita nízkotlaká metoda MW downstream systém, která je blíže popsána v kapitole 2.2.

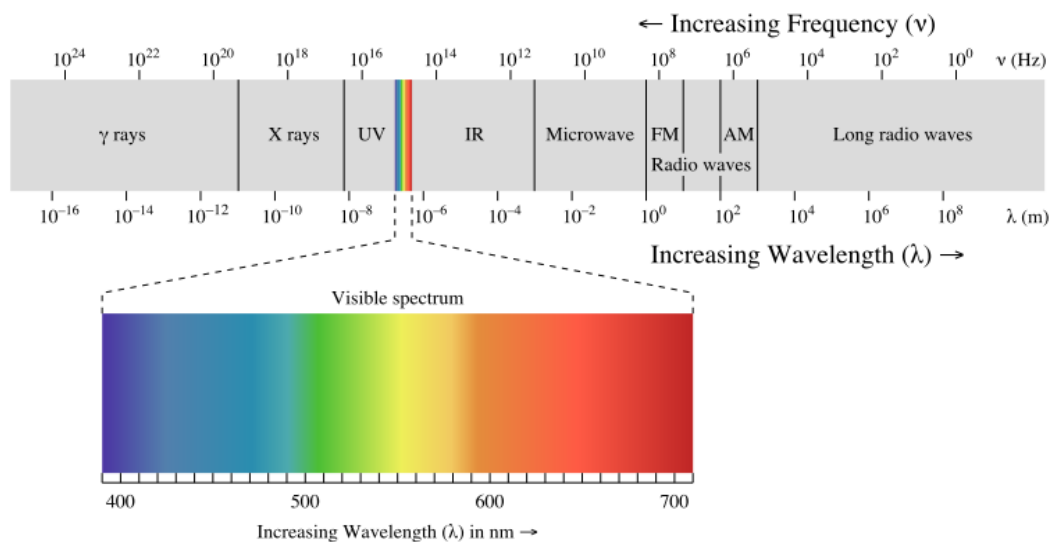
2.1 Mikrovlnný výboj

Za mikrovlnné záření považujeme takové elektromagnetické záření, jehož frekvence se pohybují v oblasti od 0,3 GHz až 300 GHz, čemuž odpovídají vlnové délky v řádu centimetrů. Mikrovlny jako zdroj elektromagnetického záření se začaly používat za druhé světové války v radarových systémech. Již v roce 1886 předpověděl James Maxwell pomocí svých rovnic existenci elektromagnetického záření v jehož spektru leží mikrovlny. O dva roky později Heinrich Hertz jejich existenci úspěšně demonstroval na zařízení, jež detekovala mikrovlny ve spektru velmi krátkých vln.[8]

Pravděpodobně první zazámenaná zmínka o mikrovlnách pak pochází z magazínu Telephone and Telegraph Journal z roku 1931:

"When trials with wavelengths as low as 18 cm were made known, there was undisguised surprise that the problem of the micro-wave had been solved so soon."[9]

Na obr.1 je vidět ve které oblasti elektromagnetického spektra se nachází mikrovlnné záření.

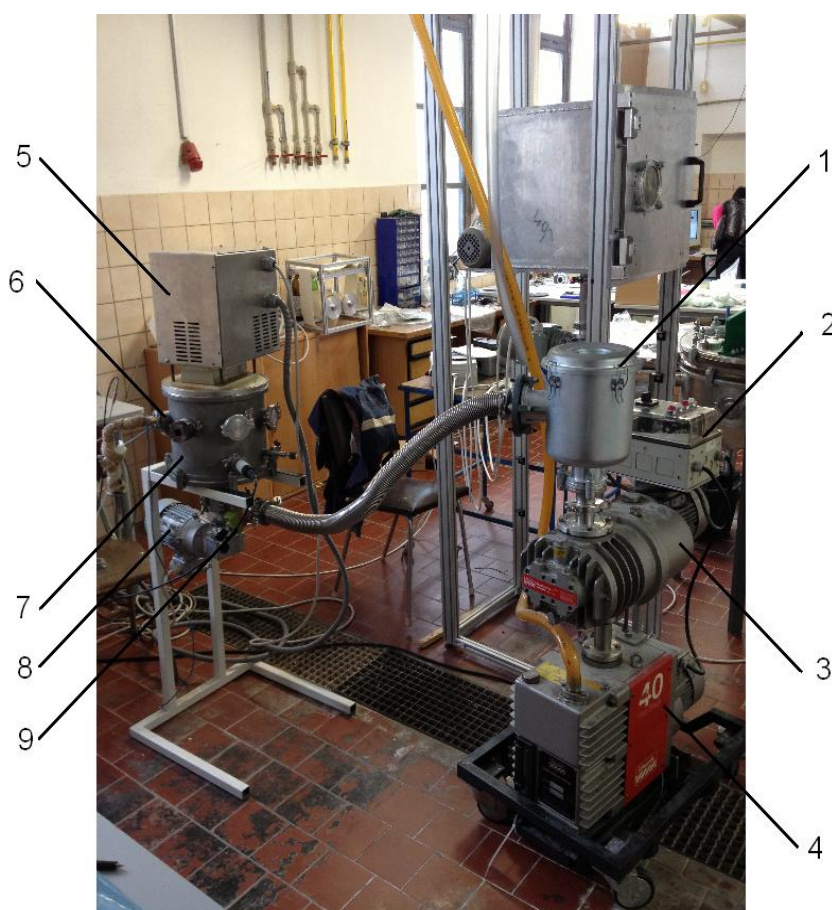


Obr.1 Škála elektromagnetického záření. V oblasti mezi infračerveným zářením a rádiovými vlnami leží mikrovlnné záření.

Mikrovlnné plazma je buzeno vlnami o frekvenci v řádu GHz. V praxi se pak používá dohodnutá frekvence 2,45 GHz. Ve srovnání s ostatními typy (stejnosměrný, radiofrekvenční výboj) zde teplota elektronů dosahuje mnohem vyšších teplot. Tato vlastnost je dána vyšším zastoupením vysokoenergetických elektronů. Díky této vlastnosti je i reaktivita plazmatu, tedy ionizační a excitační potenciál výboje mnohem vyšší.

2.2 MW Downstream systém

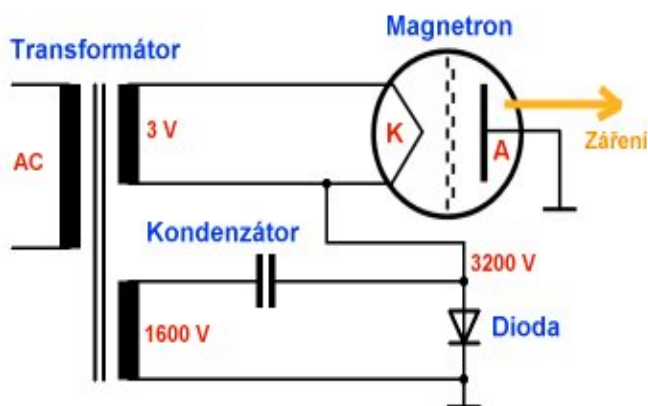
U systému downstream dochází ke generování plazmatu mimo oblast vsázky materiálu, což poskytuje značnou výhodu při zpracovávání tepelně citlivých materiálů. Ten se nachází v oblasti průchodu radikálů z plazmatu. Modifikační aparatura se skládá z generátoru plazmatu MNG 1K-08, v našem případě magnetronu mikrovln o frekvenci 2,45GHz a výkonu 1kW. Magnetron je buzen pulzně a to v režimu 5kHz. Zařízení je opatřeno osciloskopem, pro kontrolu nastavených parametrů buzení.



Obr.2 MW aparatura použitá k modifikaci polymerních prášků. 1-vzduchový filtr, 2-Ovládání odsávání, 3-Rootsova pumpa EH 250, 4-pumpa Edwards E2M40, 5-MW hlava, 6-přívod pracovního plynu, 7-vakuová komora, 8-motor míchacího zařízení, 9-škrťací deskový ventil

Jelikož se jedná o technologii vakuovou, je pracovní komora napojena na systém dvou pump. První pumpa - Edwards E2M40 předvysává vzduch z komory a následně je do chodu uvedena pumpa Rootsova EH250, která s pomocí deskového škrťacího ventilu po přívodu pracovního plynu, udržuje tlak v komoře na předepsaných 100Pa. Jako ochrana pump je zde předřazen vzduchový filtr o velikosti pórů kartuše 2 μ m. Při modifikaci byl jako pracovní plyn použit O₂. Množství použitého plynu bylo stanoveno na 100sccm (sccm-standartní kubický centimetr za minutu) a jeho regulace byla prováděna na průtokoměru od firmy MKS, který pracuje v plně automatizovaném režimu. V předchozích studiích bylo zjištěno, že polymery modifikované v kyslíkovém plazmatu vykazují značný nárůst adheze a vzlínivosti (až 100%) oproti plazmatu vzduchovému, kde byl jako pracovní plyn použita okolní atmosféra[10].

Velikost vsázky je u této aparatury značně omezena velikostí nádoby na vsázku. Ta umožňuje pohodlně modifikovat vzorky pouze do cca 250g. Aby byl práškový polymer modifikován v celém objemu, je nádoba na vsázku opatřena dvouramenným míchadlem, které je frekvenčně řízeno. Otáčky během modifikace byly nastaveny na 15min⁻¹. Na obr.2 Je znázorněna celá MW aparatura, na obr.3 je pak schéma zapojení magnetronu.



Obr.3 Schéma zapojení magnetronu

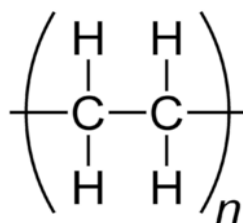
3 Polyolefiny, jejich vlastnosti a použití

Polyolefiny jsou semikrystalické termoplasty vykazující relativně nižší pevnost a tuhost a velkou houževnatost. Jedná se o jednoduché polymery, jejichž monomery jsou tvořeny jednoduchými olefiny. Ty jsou též zvané alkeny, jejichž obecný chemický vzorec lze zapsat jako C_nH_{2n} . Jejich krápné vlastnosti jsou všeobecně špatné. Vykazují velmi dobré elektroizolační a dielektrické vlastnosti. Jsou hořlavé a dobře odolávají vlhkosti a kyselinám, zásadám i rozpouštědlům.

3.1 Polyethylen

Jedná se o nejpoužívanější polymer, jehož roční světová produkce převyšuje 80 milionů tun [10]. Molekula monomeru Polyethylenu se skládá ze dvou atomů uhlíku a čtyř atomů vodíku.

Na obr.4 je patrný jeho strukturní chemický vzorec. Vlastnosti polyethylenu úzce souvisí s jejich makromolekulární strukturou, resp. na rozvětvenosti molekul a podílu krystalické a amorfnní fáze. V kapitole 3.1 a 3.2 jsou popsány námi studované polymery. Jejich výhodné a nevýhodné vlastnosti, možnosti použití apod.



Obr.4 Strukturní chemický vzorec polyethylenu

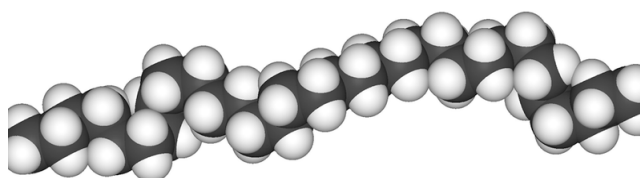
V závislosti na rozvětvenosti makromolekuly se PE dělí na dvě základní kategorie. Polyethylen s vysokou hustotou HDPE a s nízkou hustotou LDPE. HDPE(**H**igh **D**ensity **P**oly**E**thylene) vykazuje vyšší hodnoty hustoty z důvodu menší rozvětvenosti makromolekuly. Jednotlivé řetězce se tak mohou navzájem přiblížit na menší vzdálenost. Makromolekula LDPE(**L**ow **D**ensity **P**oly**E**thylene) je naopak značně rozvětvená a tato struktura jí zabraňuje v jednoce objemu materiálu zaujmout menší prostor, viz obr.X.

Tyto dvě hlavní skupiny polyetylenu se dále dělí na další podskupiny, jak je blíže uvedeno v tabulce 1.

Tabulka 1. Rozdělení PE, jejich zkratky, hustoty a modul pružnosti

TYP	ZKRATKA	HUSTOTA[g/cm ³]	MODUL[GPa]
PE s velmi nízkou hustotou	ULDPE	0,887-0,923	0,0450-0,1150
PE s nízkou hustotou	LDPE	0,910-0,980	0,110-0,449
Lineární PE s nízkou hustotou	LLDPE	0,870-0,965	0,140-1,57
PE se střední hustotou	MDPE	0,926-0,950	0,240-0,840
PE s vysokou hustotou	HDPE	0,924-1,05	0,565-1,57

Polyethylen nepatří mezi konstrukční plasty, jelikož jeho mechanické vlastnosti nejsou vysoké. Vykazuje značný kříp a vysokou odolnost proti rázu. Teplota tání PE se pohybuje v rozmezí 110-135°C, teplota zesklenní okolo -80°C. Výborné elektroizolační vlastnosti nejsou ovlivňovány vlhkostí, protože je zcela nepolární a vodu nepřijímá. Za pokojové teploty dobře odolává kyselinám, zásadám i rozpouštědlům. Při teplotách nad 50°C však tuto vlastnost ztrácí a většina typů PE se rozpouští v aromatických a chlorovaných uhlovodících. Odolnost proti UV záření se dá zvýšit přidáním sazí. Má sklon k praskání pod napětím. V čistém stavu, bez přísad má mléčné zakalení a na omak připomíná parafín. Vykazuje malou propustnost pro vodní páry, absorbuje však aminy, ethery, ketony, tuky a další organické kapalně sloučeniny [11]. Uspořádání makromolekuly je patrné na obr.5



Obr.5 Makromolekula polyethylenu

Polyethylen se dá zpracovávat mnoha technologiemi. Vstřikováním se z PE vyrábí značné množství produktů spotřebního i technického charakteru (nádoby, potrubí, kryty, obaly). Vytlačováním se vyrábějí trubky pro automobilový, zemědělský, chemický i stavební průmysl. Vyfukováním se z PE vyrábějí sudy, kanystry a další druhy nádob. Velké množství spotřebovaného polyethylenu se zužitkuje při výrobě obalových materiálů, jako jsou folie. Ty se v hojném množství využívají i ve stavebním průmyslu, či zemědělství. Nanášením práškového PE se zhotovuje celá řada ochranných či dekorativních povlaků.

Výhodné a nevýhodné vlastnosti polyethylenu se dají shrnout do následujících několika bodů:

Výhodné vlastnosti polyethylenu:

- snadná zpracovatelnost
- nízká cena
- výborné elektroizolační vlastnosti
- nízká permeabilita vodních par
- zdravotní nezávadnost
- nízká hustota
- odolnost proti zásadám i rozpouštědlům

Nevýhodné vlastnosti polyethylenu:

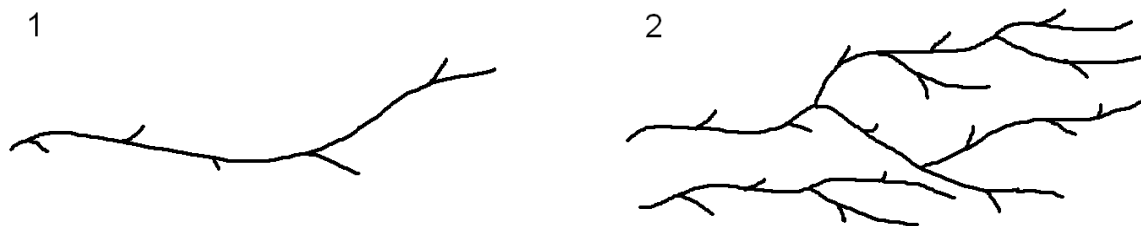
- nízká teplota tání
- nízká tvrdost
- nízká pevnost v tahu
- hořlavost
- sklon k oxidaci povrchu

3.1.1 LDPE

Postup výroby LDPE radikálovou polymerací byl objeven v roce 1933 a jeho výroba byla zahájena v roce 1938. V dnešní době se při jeho produkci používají dvě metody. Polymerace v trubkových reaktorech a polymerace v autoklávech. Převážná většina vyprodukovaného LDPE se používá při výrobě obalových fólií, izolace kabelů a vodičů. Nanášením tenkých povlaků na hliníkové folie se LDPE používá při výrobě obalů na farmaceutika, laminováním na papír se vyrábějí obalové materiály odolávající vlhkosti. LDPE vykazuje teplotní stálost v rozmezí -50 až 85°C a taje nad teplotou okolo 110°C. K jeho degradaci dochází nad 280°C. Jako u ostatních polyolefinů vzniká při lepení LDPE problém s nízkou hodnotou polarizace, která tento proces značně komplikuje. Běžně se ke zvýšení polarizace v dnešní době používá metoda ožehnutí plamenem, ponoření do kyseliny chromsírové, nebo použití koronového výboje.

3.1.2 HDPE

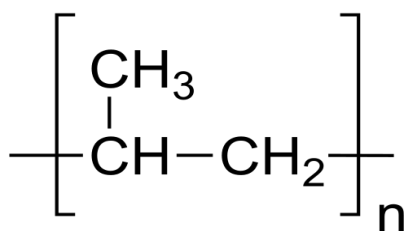
Vysokohustotní polyethylen se vyrábí třemi technologickými postupy. V plynné fázi, roztokovým a suspenzní metodou. Podíl HDPE v celkovém objemu výroby polyethylenu je větší než LDPE a v roce 2007 přesáhla výroba HDPE 30 milionů tun [12]. Vysokohustotní polyethylen v poslední době nahrazuje PVC zejména v zemědělství a potravinářském průmyslu z důvodu své zdravotní nezávadnosti. Většina produkce je používána v obalovém průmyslu jako fólie, obaly na nápoje, nádoby na technické kapaliny. Fólie z HDPE lze vyrábět až do tloušťek 7μm, což je zhruba polovina dosažitelné tloušťky fólií zpracované z LDPE. Tato vlastnost vede ke značným úsporám materiálu. HDPE v poslední době nahrazuje PVC a ocel také při výrobě pyrotechnických výrobků jako jsou obaly technických trhavin. Na rozdíl od těchto materiálů vykazuje vysokohustotní polyethylen lepší lomové vlastnosti a nemá tendenci se tříštit na malé kusy. HDPE vykazuje tepelnou stabilitu až do 110°C a běžně se zpracovává v rozmezí teplot 125-135°C. Nejčastěji se HDPE zpracovává vstřikováním. Ze všech polymerů vykazuje HDPE nejmenší odolnost proti slunečnímu záření. Pevnost v tahu u HDPE v našich klimatických podmínkách klesá na polovinu po uplynutí zhruba 10 měsíců, při nepřístupu slunečního světla se mechanické vlastnosti nemění [13]. Rozdíl v síťování makromolekuly HDPE a LDPE je znázorněn na obr.6.



Obr.6 Rozdíl ve větvení vysokohustotního a nízkohustotního polyethylenu. 1-HDPE, 2-LDPE

3.2 Polypropylen

Stejně jako polyethylen, patří polypropylen mezi nejčastěji produkováné polymery. Roční produkce tohoto polyolefinu lehce převyšuje 43 milionů tun [14]. Monomer polypropylenu se skládá ze tří atomů uhlíku a šesti atomů vodíku, viz strukturní chemický vzorec na obr.7. Ačkoliv obsahuje asi jen 50% krystalické fáze, jeho vlastnosti se velmi blíží lineárnímu PE. Hustota se pohybuje v rozmezí 0,886-1,70 g/cm³. Modulem pružnosti až 1600MPa však PE převyšuje. Teplota tání se pohybuje v rozmezí 160-170°C, proto je jeho použití možné i při zvýšených teplotách. Okolo 0°C se stává křehkým [15].

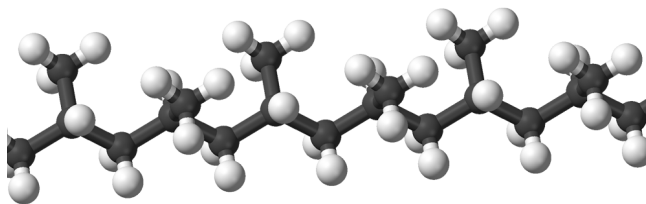


Obr.7 Chemický strukturní vzorec propylenu

Chemická odolnost a elektroizolační vlastnosti jsou velmi dobré. Při vystavení UV záření degraduje a křehne. Polypropylen je nejčastěji používán při výrobě technických součástí vstřikováním, jako lopatky ventilátorů, či potrubí. Dále je často používán k výrobě lan, která jsou díky své hustotě velmi lehká a plavou na vodě [15].

Velmi často se polypropylen používá také k výrobě folií, které svou pevností a teplotní odolností předčí folie polyethylenové. Důležitým odvětvím jsou též vlákna pro výrobu textilií, podlahových krytin, či čalounického zboží.

Kopolymery tohoto plastu se ve velké míře používají v automobilovém průmyslu při výrobě obalů autobaterií, nárazníků, či přístrojových desek. Pro vysoce namáhané a zároveň lehké strojní díly se používá PP se zhruba 30% podílem skelných vláken [16]. Makromolekula polypropylenu je zázorněna na obrázku 8.



Obr.8 Vlevo chemický strukturní vzorec propylenu, vpravo makromolekula propylenu

4 Možnosti použití modifikovaných polymerů

Jak již bylo zmíněno v úvodu, široký potenciál použitelnosti plazmově modifikovaných polymerů v zásadě spočívá v levné a rychlé pozitivní změně užitečných vlastností materiálu, jako je smáčivost a adheze. Tato metoda může být úspěšně aplikována tam, kde je zapotřebí spojovat nepolární polymer s jiným materiálem, při lepení, při lakování, při popisování ve formě reklamních nápisů, či popisování ve formě technického označení výrobku. Na obr.9 Je znázorněna typická koncovka používaná ke spojování např. instalátérských trubek.



Obr.9 Typická ukázka koncovky instalátérského potrubí

V případě, že by polymer vykazoval vyšší hodnoty adheze, bylo by možné vyrábět a v praxi úspěšně používat koncovku tvarově jednodušší, čímž by se značně snížila její výrobní cena. Stejným způsobem by se dala zjednodušit konstrukce u ventilů a jiných kovových částí plastového potrubí.

Na dalším obr.10 jsou detaily potrubí opatřeného polymerní vložkou, často používaného v chemickém odvětví. Ocelové potrubí, které není inertní vůči celé řadě

chemikálií zde díky svým vysokým pevnostním vlastnostem plní nosnou funkci a polymerní vložka zaručuje odolnost proti agresivnímu transportovanému mediu. V případě, že je potrubí vystaveno proudu abrazivních částic, dochází k úběru plastové vystélky a po překročení určité meze je možné vnitřní povrch vyměnit a potrubí takto recyklovat. Místo finančně nákladné výměny celého potrubí se pouze vymění levná vnitřní polymerní vložka. Z důvodu snížení odporu potrubí je vnitřní stěna často opatřována vrstvou PTFE. V současné době je potřeba používat chemicky upravenou tenkou mezivrstvu, která zajistí důkladné spojení ocelového potrubí a polymerní vložky. V případě zvýšení adheze vložkovacího materiálu je možno odstranit tuto mezivrstvu a značně snížit výrobní náklady takto upravovaných potrubí.



Obr.10 Detail potrubí používaného v petrochemickém odvětví. Žlutá vrstva zde služí jako ochrana

Výhody a nevýhody plazmové modifikace používané ke změnám užitných vlastností povrchů polymerů lze zjednodušeně shrnout do těchto následujících bodů

Výhody plazmové modifikace:

- Časová nenáročnost procesu
- ekologická nezávadnost
- vysoká efektivita a účinnost procesu
- proces je ekonomicky výhodný u sériové výroby

Nevýhody plazmové modifikace:

- vysoké pořizovací náklady aparatury
- množství modifikovaného materiálu omezeno velikostí vakuové pracovní komory
- dávkový systém, při kontinuálním provozu nutný mezisklad/ zásobník materiálu

5 Experiment

Úprava materiálů probíhala v Turnově ve firmě Surface Treat, která na trhu působí od roku 2008. Firma se zaměřuje na vývoj a výzkum produktů v oblasti plazmových povrchových úprav práškových polymerů. Aktivita společnosti mohou být rozděleny do tří základních skupin.

- Zpracování surového polymeru-modifikace prášků, granulátů a fólií a měření změn vlastností materiálu.
- Vývoj a výroba speciálních zařízení a komponent pro plazmovou povrchovou úpravu materiálů
- Vývoj a výzkum nových plazmových technologií

5.1 Použitá metoda modifikace polymerů

Jak bylo uvedeno v kapitole 2.1.1, bylo k modifikování použito systému MW downstream ve firmě Surface Treat a.s. v Turnově. Toto zařízení je vyobrazeno na obr. 1.

Modifikování vzorků na této aparatuře je poměrně jednoduché, je však nutno dodržet všechny následující kroky. V první řadě je nutné přesně odvážit požadované množství práškového polymeru. V našem případě jsme vždy modifikovali vsázku o hmotnosti 250g. Takto navážený polymer byl umístěn do řádně vyčištěné a vysušené míchací nádoby. Poté bylo zapnuto míchadlo. V pozdější části procesu již není možné vizuálně zkontrolovat funkčnost míchacího zařízení. Na vakuovou komoru byla poté umístěna MW hlava. Mezi přírubou vakuové komory a hlavy bylo umístěno těsnění. Z takto hermeticky uzavřené komory byl poté pomocí systému dvou pump odsátý vzduch. Pomocí deskového škrtícího ventilu byla hodnota tlaku uvnitř komory ustálena na 100 Pa a byl puštěn pracovní plyn O_2 . V tuto chvíli byl zapnut zdroj MW záření a po námi stanovenou dobu byl materiál ve vakuové komoře vystaven vlivu plazmatu. Časové intervaly plazmové modifikace byly stanoveny na 30, 60 a 90s.

Po uplynutí této doby byl zdroj vypnut a následně byly vypnuty vzduchové pumpy. Dále byl vypnut přívod pracovního plynu a komora byla pomalu zavzdušněna. Míchací zařízení bylo v tuto chvíli též vypnuto. Vzorek byl vyjmut z nádoby, řádně označen a aparatura byla důkladně vyčištěna a připravena pro další měření.

5.1.1 Sledované parametry modifikace

- modifikační čas
- tlak v pracovní komoře
- průtok pracovního plynu
- MW výkon
- vzdálenost vzorku od místa generování plazmatu

5.2 Použité materiály

V následující tabulce jsou uvedeny základní parametry v experimentu používaných materiálů. Kompletní tabulka vlastností je k dispozici v příloze

Tabulka 2. Materiály modifikované v experimentu a jejich vybrané vlastnosti

Polymer	Obchodní název	Hustota [g/cm³]	Index toku taveniny [g/10min]	Teplota tání [°C]
HDPE	Nova Chemical Surpass 244-UG	0,94	1,7	129,4
LDPE	Dowlex 2631,10 UE	0,94	7	124
PP	Total Petrochemicals PPH11012	0,91	55	165

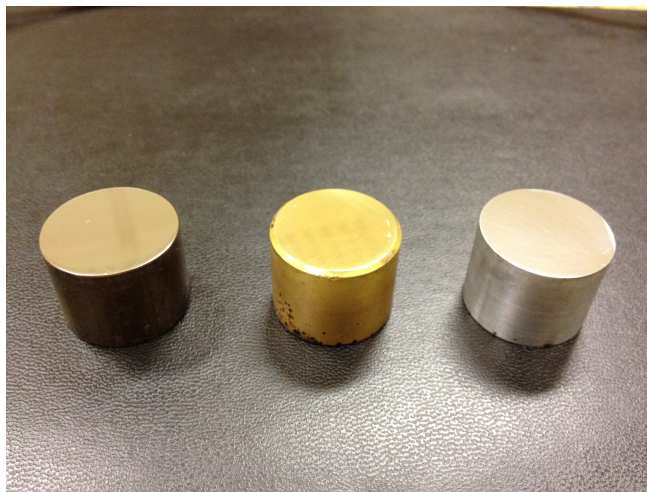
5.2 Metody vyhodnocování

Pro vyhodnocení modifikovaných i nemodifikovaných vzorků byla použita

- metoda měření adheze
- washburnova metoda měření vztlakovosti

5.2.1 Měření adheze

Měření adheze probíhalo v laboratoři na fakultě strojní v Liberci. K měření bylo použito speciálních, pro tuto metodu vyrobených přípravků. Bylo použito třech různých sad přípravků. Ocelové, hliníkové a mosazné. Tyto přípravky o průměru 15mm a výšce 20mm byly opatřeny vnitřním metrickým závitem pro upnutí do trhací hlavy. Používané přípravky jsou na obr.11. Před použitím vzorků byla horní funkční plocha přípravků zbavená nerovností a oxidačních vrstev. Toho bylo dosaženo broušením a leštěním. Nakonec byly takto vyleštěné plochy zbavené veškerých nečistot použitím chloroformu a důkladně osušeny proudem horkého vzduchu. Na takto upravené přípravky byl nasazen nosič, do kterého se později nasype požadované množství polymeru. Nosič je opět opatřen závitem pro snadné upnutí do trhacího stroje. Vnitřní strana nosiče byla opatřena vrstvou teflonu, která usnadňuje vyjmutí ztuhlého polymeru po provedení experimentu.



Obr.11 Přípravky použité k měření adheze polymeru. Zleva-ocel, mosaz, hliník

Po sestavení přípravku s nosičem byly vzorky vloženy na 30 minut do předehřáté pece. Po temperaci vzorků bylo do nosičů nasypáno požadované množství polymeru a na dalších 30 minut byly vzorky umístěny zpět do pece. Tato doba potřebná ke kvalitnímu roztavení polymeru byla experimentálně stanovena. Po úplném vychladnutí na pokojovou teplotu byly

vzorky vyjmuty z pece a našroubovány do trhačského stroje. Jako měřicího přístroje bylo použito trhačského zařízení COMTEST OP4-S od české společnosti COMING Plus s.r.o. Toto zařízení je určeno pro měření tahové pevnosti kolmo k povrchu a slouží zejména k stanovení kvality podkladu a povrchové úpravy. Zatěžovací člen je vybaven tenzometrickým snímačem síly, která je vyvozována elektronicky řízeným pohonem. Lineární nárůst zatěžovací síly je zajištěn regulátorem.

Naměřené hodnoty byly zaznamenány v tabulce výsledků. Každý přípravek byl vyhotoven v deseti kusech a každé jedno měření bylo prováděno právě na deseti kusech přípravků stejného materiálu. Na obr.12 Jsou vyobrazeny použité přípravky a na obr je fotografie jednoho z použitých nosičů.



Obr.12 Nosič používaný k měření adheze polymeru. Zleva-boční pohled, vnitřní pohled, spodní strana přicházející do kontaktu s přípravkem.

5.2.1.1 Parametry tavení

- | | |
|-------------------------------------|--|
| • teplota tavení | 150±5°C pro LDPE, HDPE
180±5°C pro PP |
| • počáteční teplota pece | 150±5°C pro LDPE, HDPE
180±5°C pro PP |
| • doba předehřátí | 30 min |
| • doba výdrže na požadované teplotě | 30 min |
| • doba chlazení | 24 hod |

5.2.2 Washburnova metoda měření vztlínivosti

Další metoda, která byla použita k vyhodnocení změny hodnoty povrchové energie materiálu byla Washburnova metoda měření vztlínivosti.[17] Tato metoda spočívá na principu kapilárního efektu. Hodnota vztlínivosti je zde měřena jako přírůstek měřící kapaliny vsáknuté do prášku na čase. Ta je zjišťována pomocí zaznamenávání nárůstu hmotnosti vzorku. Měření bylo, stejně jako modifikace vzorků, prováděno ve firmě Surface Treat v Turnově. Do skleněných trubiček o vnitřním průměru 10mm a výšce 50mm, které byly na jednom konci zalepené jemným sítkem, byl nasypán práškový polymer. Aby bylo dosaženo co nejlepších kapilárních podmínek, byl polymer v trubičce zhutněn na střešacím stroji po dobu jedné minuty. Výška prášku po zhutnění dosahovala zhruba 40mm.



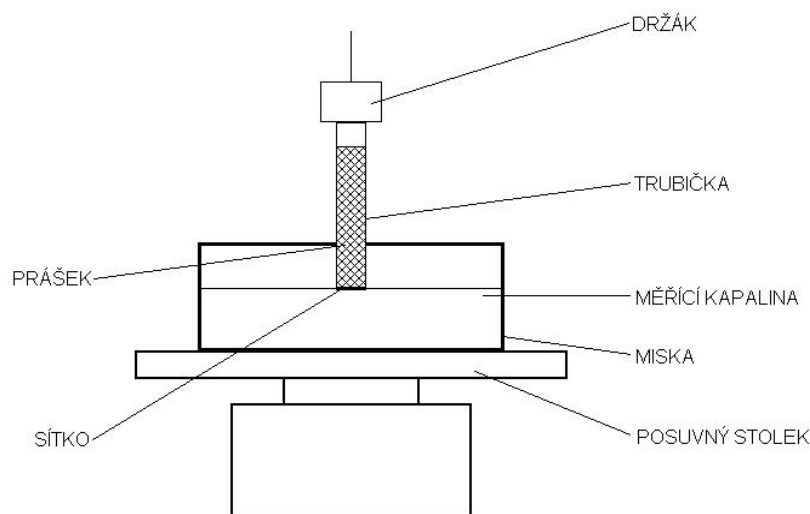
Obr.13 Vlevo-posuvný vyhříváný stolek a vyhřívací zařízení, vpravo-digitální tenzometrická váha

Takto naplněné trubičky byly jedna po druhé zavěšeny do měřícího přístroje nad vertikálně polohovatelný stolek s vyhříváním. Na ten byla umístěna baňka s měřící kapalinou, která má přesně definovanou hodnotu povrchové energie při určité teplotě. Jako měřící kapalina byl k našemu experimentu použit benzylakohol (C_7H_8O). Parametry měřící kapaliny při teplotě $25^{\circ}C$ jsou uvedeny v tabulce 3. Aby byly těchto hodnot dosaženo, byla tato teplota udržována právě pomocí vyhřívané části posuvného stolku. Na začátku měření byla plocha sítko na trubičce uvedena do kontaktu s měřící kapalinou, která okamžitě začala vztlínat práškem vzhůru. Digitální tensometrická váha HBM MVD 2555 sledovala přírůstek

váhy na čase a řídicí jednotka spojená s počítačem zaznamenávala údaje do softwaru na PC, který vypočítává hodnotu vztlínivosti. V softwaru jsou uloženy pro každou měřící kapalinu údaje o hustotě, volné povrchové energii a viskozitě.

Na začátku měření je tensometrická váha vynulována a po dobu měření, v našem případě 60s, zaznamenává údaje o hmotnosti do paměti počítače. Z křivky závislosti přírůstku hmotnosti na čase je pak vybrán interval 30s odpovídající prvním 30s měření. Z této části křivky se dále vybere její lineární část pro interval 5 až 15 sekund, pro kterou software vypočte hodnotu vztlínivosti.

Každý vzorek byl měřen pětkrát. Na obr.13 je přímo fotografie tensometrické váhy a posuvného stolku s měřící kapalinou. Po měření byl obsah trubiček odstraněn a trubičky byly důkladně vymyty vodou a lihem, řádně osušeny a připraveny pro další měření. Měření na uvedeném přístroji je jednoduché. Jedinou nevýhodou je nutnost naprostého klidu v místnosti a zabránění všech možných vibrací, které by se přenesly na měřící zařízení. Ačkoliv je přístroj usazen na masivní kamenné desce, bylo potřeba několik měření předělat, protože několik výsledků bylo vibracemi znehodnoceno. Schéma měřícího zařízení je zobrazeno na obr.14.

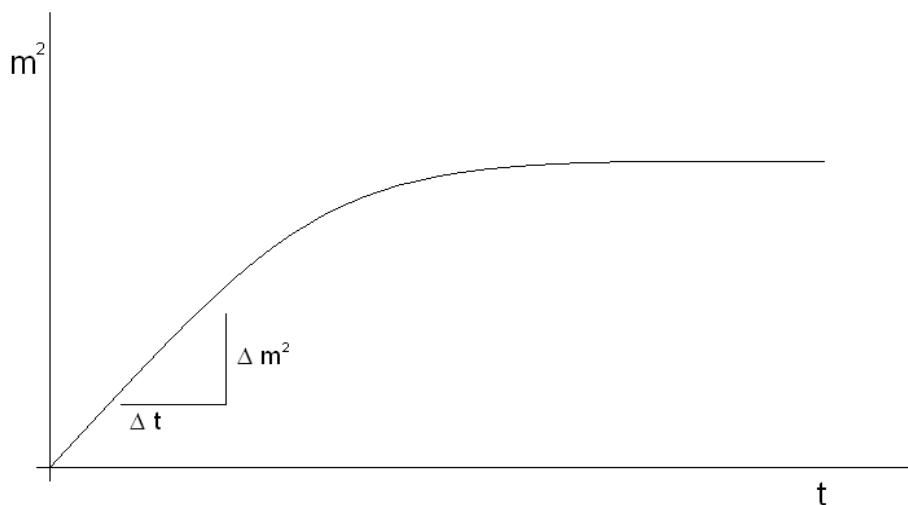


Obr.14 Schéma měřícího zařízení na washburnovu metodu měření vztlínivosti

Tabulka 3. Hodnoty hustoty, viskozity a povrchové energie benzylalkoholu při teplotě 25°C

hustota	1,402kg/m ³
viskozita	5,8mPas
hodnota volné povrchové energie	39mN/m

Na obr.15 Je vidět typický graf vztlínivosti. Je zřejmé, že po určité době dojde k saturaci prášku pracovní kapalinou.



obr.15 graf vztlínivosti pro Washburnovu metodu

Z rovnice 1 můžeme vypočítat velikost kontaktního úhlu pro porovnání s klasickou metodou měření kapkovou metodou.

$$\cos \Theta = \frac{m^2}{t} \frac{\eta}{(\rho^2 \sigma c)} \quad (\text{ROV.1}), \text{ kde:}$$

m-hmotnost [g]

t-čas [s]

η -viskozita měřící kapaliny [mPas]

ρ -hustota měřící kapaliny [g/cm³]

σ -volná povrchová energie měřící kapaliny [mN/m]

θ -kontaktní úhel mezi kapalinou a materiálem

c-faktor geometrického vlivu prášku a nosiče, pro který platí rovnice 2.

$$c = \frac{1}{2} \pi^2 r^5 n^2 \quad (\text{ROV.2})$$

kde

r-poloměr kapiláry

n-počet kapilár

[18]

6 Výsledky a diskuse

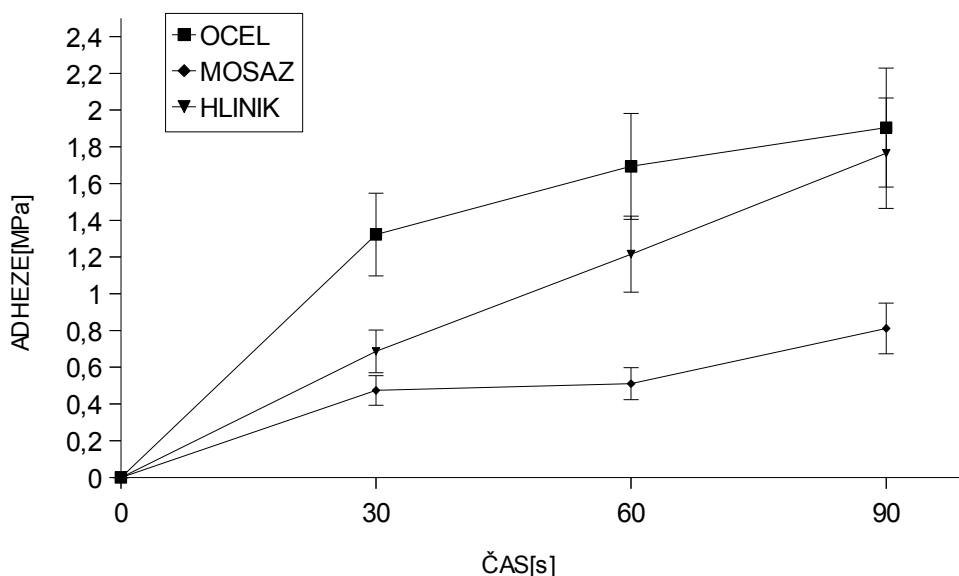
K vyhodnocení změn užitečných povrchových vlastností bylo využito experimentů sloužících k měření adhezní síly a vztláivosti práškového polymeru. V následující kapitole jsou podrobně popsány a interpretovány naměřené výsledky.

6.1 Výsledky měření adheze

V rámci zjišťování vlivu modifikace na adhezi byly pro každý materiál provedeny tři modifikační cykly, které byly porovnány s nemodifikovaným polymerem. Materiál byl modifikován po dobu 30, 60 a 90 sekund. Cílem našeho experimentu bylo zjistit co nejnížší modifikační čas, po kterém dojde k výrazné změně hodnot adheze a smáčivosti. Pokud má být nízkotlaká technologie modifikace rentabilní, je potřeba najít optimální poměr modifikační čas (cena) / adheze.

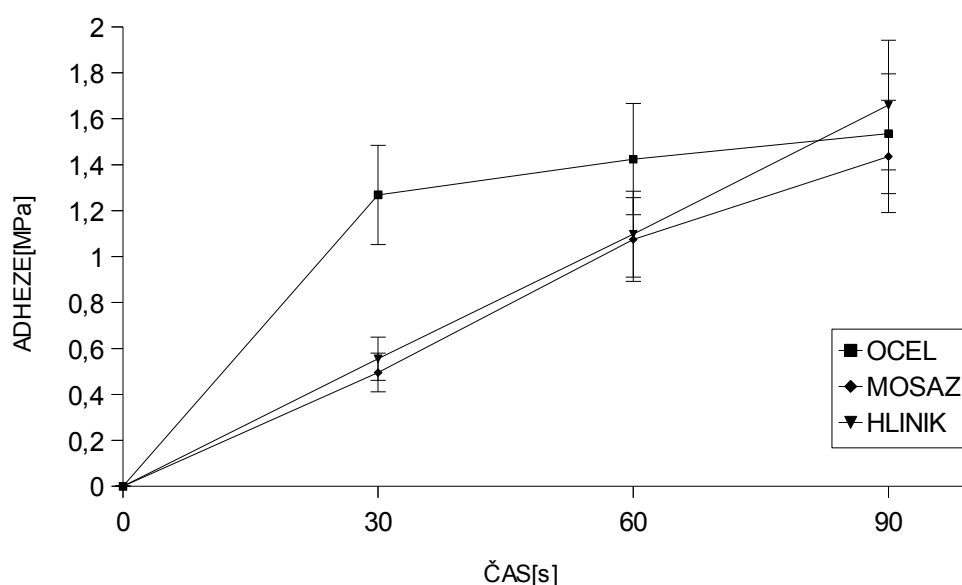
Naměřené hodnoty adheze byly vyneseny do grafu jako závislost adheze na čase modifikace a jsou uvedeny na obr.16 až 17.

V následujícím textu se zaměřím na změny, které plazmová modifikace vyvolala u polyethylenu. Na úvod je potřeba zdůraznit, že obě varianty PE (LDPE, HDPE) vykazovaly při měření nulovou hodnotu adheze v nemodifikovaném stavu. A to při styku se všemi používanými nosiči.



Obr.16 Závislost adheze na době modifikace pro LDPE

Na obr.16 je patrný vliv modifikačního času na adhezi pro materiál LDPE. Z měření vyplývá, že pro všechny použité nosiče roste adheze výrazně již po krátkém modifikačním čase a dále narůstá. Z výsledků je patrné, že nárůst adheze s časem nebyl pro všechny nosiče stejný. Zatímco pro hliník rostla téměř lineárně, u oceli již po krátkém modifikačním čase narostla o 68% (během prvních 30s) a další modifikace měla na adhezi již menší vliv. (V případě, že za 100% adhezi považujeme nejvyšší naměřenou hodnotu). Nejmenší hodnoty adheze byly naměřeny pro mosazný nosič, avšak i zde byl nárůst adheze značný a křivka má jednoznačně rostoucí tendenci. Nejvyšších hodnot bylo naměřeno u ocelového a hliníkového přípravku. Vzhledem k rostoucí tendenci křivek pro mosaz a hliník, by bylo užitečné zaměřit se v dalším studiu na zvyšování modifikačního času za účelem stanovení přechodu do saturovaného stavu.



Obr.17 Závislost adheze na době modifikace pro HDPE

Na obr.17 Můžeme vidět stejnou závislost jako v předchozím případě, ovšem pro materiál HDPE. I při použití vysokohustotního polyethylenu došlo vlivem modifikace ke značnému nárůstu adheze u všech nosičů. Za povšimnutí stojí rozdíly v hodnotách maximální naměřené adheze při srovnání s LDPE. Zatímco u oceli byla maximální naměřená hodnota o 22% nižší, u mosazi činil nárůst adheze u 90s modifikace pro HDPE oproti LDPE celých 75%. Nárůst adheze byl pro hliníkový nosič opět takřka lineární a naměřené hodnoty pro jednotlivé časy jsou srovnatelné. Ocel, jako v předchozím případě, vykazovala největší nárůst adheze po prvním modifikačním cyklu a dále byl nárůst naměřených hodnot již minimální. V obou případech lze

konstatovat, že záleží na použité aplikaci, jak dlouhou modifikaci bude potřeba provést, aby výrobek vykazoval předepsané hodnoty adheze. Je otázkou, zda bude ekonomicky výhodné adhezi zvyšovat na úkor modifikačního času. Zatímco u LDPE vykazuje ocelový nosič více než dvojnásobnou hodnotu adheze pro 90s modifikaci, při použití HDPE dosáhneme u obou nosičů zhruba stejné hodnoty po stejně dlouhé době modifikace. Můžeme konstatovat, že zatímco ocel vykazuje po uběhnutí první modifikace již jen malý nárůst adheze, u mosazných a hliníkových nosičů má křivka stále rostoucí tendenci. V rámci dalšího výzkumu by bylo užitečné zaměřit se na tyto dva materiály a zvýšit modifikační časy. V každém případě došlo ke zvýšení adheze už při velmi krátkých modifikačních časech u obou PE a všech nosičů.

Tabulka 4. Průměrné hodnoty adheze v MPa naměřené pro materiál LDPE

Doba modifikace			přípravek
30s	60s	90s	
Adhezní síla [MPa]			
1,3200	1,6935	1,9084	ocel
0,4735	0,5108	0,8114	mosaz
0,6864	1,2154	1,7650	hliník

Tabulka 5. Průměrné hodnoty adheze v MPa naměřené pro materiál HDPE

Doba modifikace			přípravek
30s	60s	90s	
Adhezní síla [MPa]			
1,2686	1,4239	1,5350	ocel
0,4952	1,0741	1,4361	mosaz
0,5554	1,0975	1,6592	hliník

Pro snazší srovnání jsou naměřené hodnoty adheze uvedeny v tabulkách 4 až 5. Pro nemodifikovaný materiál je adhezní síla rovna nule.

5.2 Výsledky měření vzlínavosti

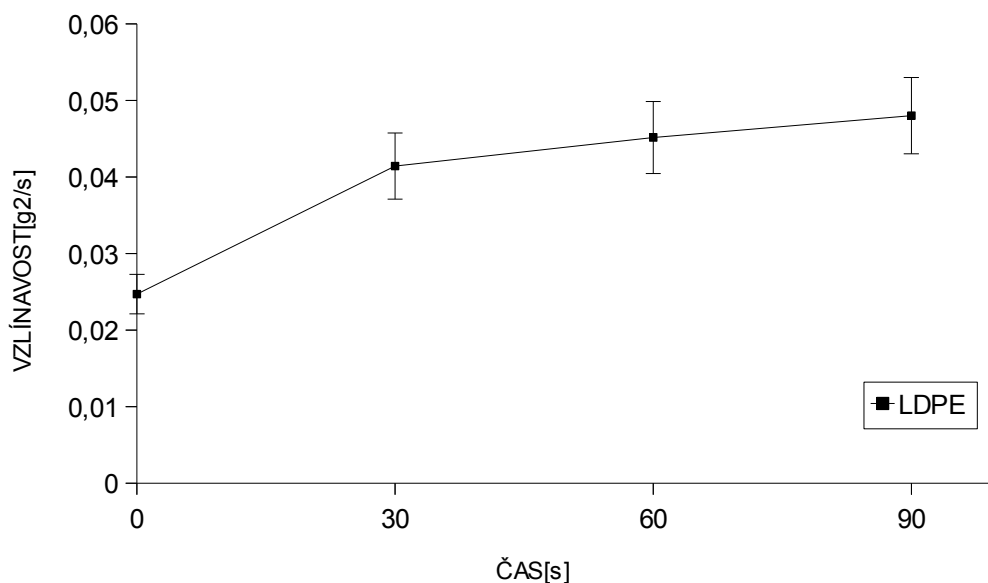
V této kapitole jsou popsány a interpretovány výsledky z měření vzlínavosti.

V tabulce 6. jsou pro větší přehlednost uvedeny dosažené hodnoty vzlínavosti pro jednotlivé materiály. Je zřejmé, že modifikace měla největší vliv na LDPE, kde došlo zhruba k dvojnásobnému nárůstu vzlínavosti po 90 sekundách plazmové modifikace. U ostatních materiálů byl nárůst smáčivosti menší.

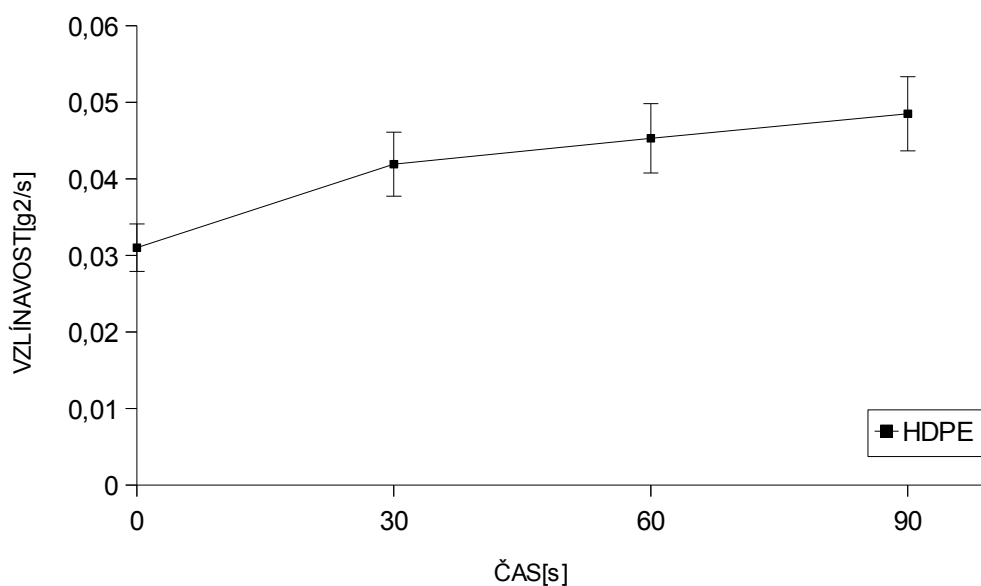
Tabulka 6. Hodnoty vzlínavosti pro jednotlivé materiály ve všech studovaných stavech, zjištěných Washburnovou metodou

materiál	Doba modifikace			
	0s	30s	60s	90s
	Vzlínavost [g^2/s]			
LDPE	0,0247	0,0414	0,0452	0,0480
HDPE	0,0310	0,0419	0,0452	0,0484
PP	0,0207	0,0330	0,0364	0,0373

Na obrázcích 18-20 jsou graficky znázorněny závislosti vzlínavosti na čase pro studované materiály.



Obr.18 Závislost vzlínavosti na době modifikace pro LDPE



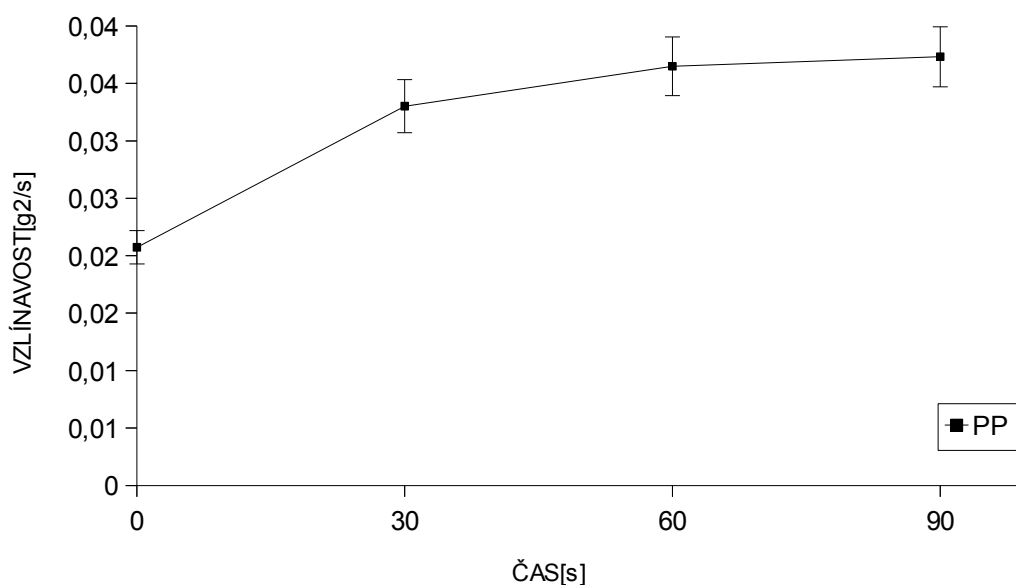
Obr.19 Závislost vzlínivosti na době modifikace pro HDPE

Na obr.18 Můžeme vidět graf závislosti vzlínivosti na době modifikace pro materiál LDPE. Naměřené hodnoty byly získány z měření vzlínivosti Washburnovou metodou.

Je zřejmé, že po prvním modifikačním cyklu nebyl nárůst vzlínivosti největší a pro mnohé aplikace tak může být hodnota získaná po 30s modifikace dostačující. LDPE modifikovaný po dobu 90s vykazuje nárůst vzlínivosti o 94%, ovšem za použití třikrát delšího modifikačního času. Křivka má rostoucí tendenci se sklonem k saturaci.

Na obr.19 je stejný graf pro materiál HDPE. Stejně jako u nízkohustotního PE i zde vykazuje křivka vzlínivosti rostoucí charakter, kdy po překročení prvního modifikačního času vzlínivost roste podstatně pomaleji. Naměřené hodnoty byly téměř totožné, jediný podstatný rozdíl činí hodnota vzlínivosti pro surový HDPE, která je nepatrně vyšší než u předchozího materiálu.

Potvrzuje se, že kyslíková plazma má pro obě varianty PE výraznější vliv na zvyšování adheze, než na smáčivost. Pokud by aplikace vyžadovala vyšší hodnoty smáčivosti, bylo by zřejmě vhodné použít jiný typ plazmatu. Jak je z výsledků vidět, kyslíková plazma nemá na smáčivost výrazný vliv .



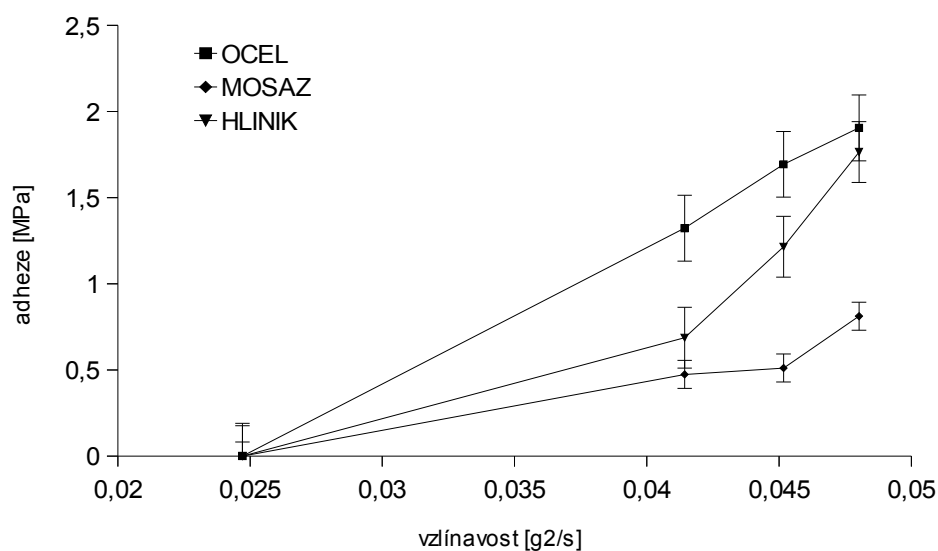
Obr.20 Závislost vzlínivosti na době modifikace pro PP

Na obr.20 Jsou vyneseny naměřené hodnoty pro polypropylen. Ze všech použitých materiálů vykazuje PP nejnižší hodnoty pro všechny modifikační časy včetně surového stavu. Nejvyššího růstu hodnot vzlínivosti bylo naměřeno během prvních třiceti sekund modifikace, poté vzlínivost roste podstatně pomaleji. Křivka i zde, podle předpokladu, má tendenci k saturaci.

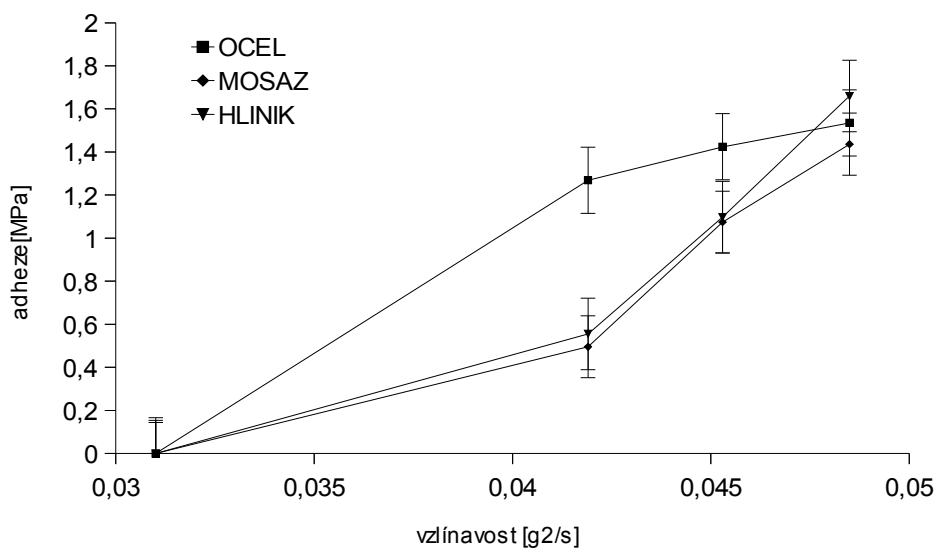
Při měření adhezních sil pro materiál PP nebyla proti očekávání zaznamenána žádná změna ve srovnání se surovým stavem, kde byla naměřena nulová hodnota. I přes několikeré opakování modifikace i samotného procesu zapékání v peci a úpravám parametrů experimentu nedržel polypropylen na povrchu nosiče ani po nejdelším modifikačním cyklu. Je zřejmé, že nedošlo k navázání dostatečného počtu funkčních skupin na řetězce makromolekul a zvýšení polaritu plastu.

V úvodu bylo krátce pohovořeno o možnosti využití jednotlivých kombinací použitých plastů a nosných materiálů. Z naměřených výsledků vyplývá, že v případě kombinací daných kovových materiálů je možné využít kyslíkovou plazmu pro dosažení kvalitního spojení bez nutnosti výroby tvarově složitých kovových částí spoje, či nutnosti používat drahé chemicky upravované mezivrstvy. V případě zvyšování adheze se kyslíková plazma nejvíce jako nejvhodnější metoda.

Na obr.21-22 jsou vyneseny hodnoty závislosti adheze na vzlinavosti. Jelikož pro polypropylen nebyl zjištěn nárůst adhezni síly ani po nejdelším modifikačním cyklu, jsou do grafů zaneseny pouze hodnoty pro vysokohustotní a nízkohustotní polyethylen.



Obr.21 Graf závislosti adheze na vzlinavosti pro LDPE



Obr.22 Graf závislosti adheze na vzlinavosti pro HDPE

Porovnáme-li grafy na obr.21 až 22 na předchozí stráně, můžeme si povšimnout několika zajímavých zjištění. V první řadě se jedná o značný nárůst adheze při nárůstu vztlínivosti u všech použitých nosičů jak pro HDPE, tak pro LDPE. Strmější růst však vykazuje HDPE. Za pozornost stojí lineární průběh závislosti u LDPE pro ocel a jeho tendence u HDPE, ze které lze usuzovat, že při zvyšování hodnot vztlínivosti směřuje křivka k saturaci. Naopak mosaz i hliník zpočátku vykazují pomalý nárůst hodnot adheze a poté zaznamenáváme strmý nárůst, v případě HDPE, k hodnotám odpovídající ocelovému nosiči.

6 Závěr

Bylo experimentálně potvrzeno, že pro obě varianty PE je použití kyslíkové plazmové úpravy vhodným řešením pro zvýšení užitných vlastností jako je smáčivost a adheze. Vzhledem k nulové adhezi LDPE a HDPE k používaným kovovým přípravkům v nemodifikovaném stavu, lze provedený experiment označit za úspěšný. Adhezní síla narostla u obou konfigurací polyethylenu výrazně. Měřením byl zjištěn nárůst smáčivosti pro všechny použité polymery a jejich konfigurace. Je zřejmé, že použitá metoda úpravy povrchu však měla na smáčivost menší vliv než na adhezi. Z tohoto důvodu bych pro výraznější zvýšení smáčivosti doporučil zaměřit se na použití jiného pracovního plynu, či jinak upravit parametry experimentu.

Zároveň se jedná o metodu ekonomicky výhodnou, jelikož je používáno levného a ekologického média-kyslíku. V případě použití 50l lahve o tlaku 20MPa činí objem kyslíku 10 000 litrů, což odpovídá 20 000 modifikačním cyklům o čase 30s. Jedna lahev je tedy dostačující pro modifikaci padesáti tun práškového polymeru. Kyslík v takovýchto lahvích se v současné době na maloobchodním trhu prodává za cca 600Kč/lahev. Po započtení ceny za pronájem lahve je zřejmé, že použití kyslíku jako pracovního media je výrazně výhodnější, než prostředků používaných při chemických úpravách.

Bohužel tato levná metoda není pro PP účinná a v budoucím výzkumu bych doporučil zaměřit se na jiný typ plazmatu s použitím jiného pracovního plynu. Námi použitá metoda je vhodná pro zvýšení smáčivosti, ale na adhezi neměla žádný vliv.

Po provedení všech experimentů můžeme konstatovat, že:

- HDPE, LDPE i PP v surovém nemodifikovaném stavu vykazují nulovou hodnotu adheze
- U HDPE i LDPE dochází vlivem modifikace ke zvýšení adheze
- U HDPE i LDPE dochází se zvyšujícím se časem modifikace k dalšímu nárůstu adheze
- U HDPE, LDPE i PP dochází vlivem modifikace k mírnému nárůstu smáčivosti
- Při aplikaci HDPE a LDPE na ocelový nosič byl naměřen nejvyšší nárůst adheze po prvních 30s modifikace
- U hliníkového a mosazného nosiče adheze roste rovnoměrně se zvyšujícím se modifikačním časem.
- Pro zvyšování adheze PP není kyslík vhodným pracovním plynem a v dalším studiu této problematiky bych doporučoval zkoumání vlivu jiných pracovních plynů

8. Literatura

- [1] Cong-Feng Wu, Ru-Juan Zhan, Xiao-Dong Zhu, Weidong Huang Congrong Wang, A homogeneous microwave plasma and its application in material surface modification, *Surface and coatings technology*, 131 (2000) 26-28
- [2] D.Hegemann, et al, Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement, *Nuclear Instruments and methods in physics research B* 208 (2003) 281-286
- [3] Annemie Bogaerts, Erk Neyts, Renaat Gijbels, Joost van der Mullen, Gas discharge plasmas and their applications, *Spectrochimica acta part B: atomic spectroscopy*, 57 (2002) 609-658
- [4] G.P. Guidetti, G.L. Rigosi, R. Marzola, The use of polypropylene in pipeline coatings, *Progress in organic coatings*, 27 (1996) 79-85
- [5] R. Suchentrunk, G. Staudigl, D. Jonke, H.J. Feusser, Industrial application for plasma process-examples and trends, *Surface and coatings technology* 97(1997 1-9)
- [6] K.Pochner, W.Neff, R.Lebert, Atmospheric pressure gas discharges for surface treatment, *Surface and coatings technology*, 74-75(1995)394-398
- [7] B.Tomcik, et al, Modification of wettability of polymer surfaces by microwave plasmas, *Journal of polymer research Taiwan* 8 (2001) 259-266
- [8] D.T. Emerson, The work of Jagadis Chandra Bose: 100 years of mm-wave research (1998)
- [9] *Telegraph & Telephone Journal* XVII. 179/1
- [10] J.Hladík, Aplikace plazmových technologií pro úpravy a zušlechťování povrchů práškových hmot, disertační práce (2007)
- [11] Piringer, Otto G.; Baner, Albert Lawrence *Plastic packaging: interactions with food and pharmaceuticals* (2nd ed.) (2008). Wiley-VCH. ISBN 978-3-527-3145-3
- [12] Kenneth S. Whiteley, T. Geoffrey Heggs, Hartmut Koch, Ralph L. Mawer, Wolfgang Immel, "Polyolefins" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 2005, Wiley-VCH, Weinheim
- [13] Market study: polyethylene-HDPE. Ceresana Research. May 2012. Retrieved 8 May 2012.

- [14] I. Grigoriadou, K.M. Paraskevopoulos, K. Chrissafis, E. Pavlidou, T.-G. Stamkopoulos, D.Bikia, Effect of different nanoparticles on HDPE UV stability, Polymer degradation and stability, 96 (2011), 151-163
- [15] Market study: polypropylene. Ceesana research, august 2012
- [16] Maier, Clive; Calafut, Teresa (1998). Polypropylene: the definitive user's guide and databook William Andrew. p. 14. ISBN 978-1-884207-58-7.
- [17] N E. P. Moore Polypropylene Handbook. Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications, Hanser Publishers: New York, 1996 ISBN 15699020889
- [18] Edward W. Washburn (1921). "The Dynamics of Capillary Flow". Physical Review 17 (3): 273.
- [19] Bell, J.M. and Cameron, F.K. (1906). "The flow of liquids through capillary spaces". J. Phys. Chem. 10: 658–674.

Přílohy

Tabulka naměřených hodnot vztlínivosti

MATERIÁL	Vztlínavost [g ² /s]					průměrná hodnota
LDPE						
0s	0,029419	0,023722	0,022533	0,023888	0,023985	0,0247094
30s	0,041527	0,042569	0,040254	0,040954	0,041854	0,0414316
60s	0,045771	0,047504	0,044513	0,043191	0,044876	0,045171
90s	0,048193	0,04815	0,046694	0,049828	0,047254	0,0480238
HDPE						
0s	0,028819	0,031676	0,033143	0,0298456	0,031545	0,03100572
30s	0,041	0,043368	0,040633	0,042662	0,041854	0,0419034
60s	0,045643	0,048167	0,043439	0,045008	0,044209	0,0452932
90s	0,047302	0,055245	0,045501	0,046755	0,047659	0,0484924
PP						
0s	0,019388	0,020306	0,022417	0,02156	0,019984	0,020731
30s	0,031696	0,032657	0,030292	0,03701	0,033452	0,0330214
60s	0,034115	0,032903	0,037492	0,038456	0,03948	0,0364892
90s	0,036389	0,045881	0,035328	0,034918	0,034099	0,037323

Tabulka naměřených hodnot adhezni síly [MPa] pro LDPE

LDPE				
NOSIČ	MODIFIKACE			
OCEL	0s	30s	60s	90s
1	0	1,024	1,534	1,854
2	0	1,34	1,384	1,675
3	0	1,343	1,375	1,249
4	0	1,094	1,416	1,962
5	0	1,235	1,693	1,894
6	0	1,82	1,594	2,102
7	0	0,97	2,059	1,963
8	0	1,722	2,263	1,988
9	0	1,343	1,985	2,233
10	0	1,336	1,632	2,164
průměrná hodnota	0	1,3227	1,6935	1,9084

MOSAZ	0s	30s	60s	90s
1	0	0,321	0,321	1,285
2	0	0,426	0,7	0,845
3	0	0,723	0,487	0,582
4	0	0,35	0,483	0,741
5	0	0,544	0	0,578
6	0	0,63	0,327	1,2
7	0	0,534	0,372	0,642
8	0	0,385	0,509	0,689
9	0	0,323	0,671	0,954
10	0	0,499	0,728	0,598
průměrná hodnota	0	0,4735	0,5108888889	0,8114

HLINÍK	0s	30s	60s	90s
1	0	0,544	1,349	1,854
2	0	0,614	1,272	1,659
3	0	0	1,18	1,948
4	0	1,247	0,964	0,948
5	0	0,537	1,454	1,722
6	0	0,429	0,707	1,631
7	0	0,926	0,9	1,956
8	0	0,327	1,461	2,165
9	0	1,021	1,632	1,969
10	0	0,533	1,235	1,798
průměrná hodnota	0	0,6864444444	1,2154	1,765

Tabulka naměřených hodnot adhezni síly [MPa] pro HDPE

HDPE				
OCEL	0s	30s	60s	90s
1	0	1,015	0,974	1,088
2	0	1,12	0,913	1,537
3	0	1,434	1,833	1,524
4	0	1,187	1,289	1,671
5	0	1,496	1,231	1,524
6	0	1,107	1,18	1,712
7	0	1,565	1,607	1,677
8	0	1,524	1,722	1,508
9	0	0,97	1,865	1,394
10	0		1,625	1,715
průměrná hodnota	0	1,2686666667	1,4239	1,535

MOSAZ	0s	30s	60s	90s
1	0	0,543	0,798	1,314
2	0	0	1,34	1,629
3	0	0,345	0,993	1,661
4	0	0,589	1,387	1,394
5	0	0,537	1,289	1,436
6	0	0,541	0,961	1,648
7	0	0,767	0,954	1,369
8	0	0,543	0,999	1,03
9	0	0	1,072	1,634
10	0	0,592	0,948	1,246
průměrná hodnota	0	0,4952222222	1,0741	1,4361

HLINÍK	0s	30s	60s	90s
1	0	0,49	1,075	1,336
2	0	0,426	1,235	1,941
3	0	0,853	0,961	1,766
4	0	0,534	1,231	1,499
5	0	0,531	1,174	1,542
6	0	0,41	0,748	1,791
7	0	0,459	1,34	1,986
8	0	0,632	1,193	2,012
9	0	0,687	1,032	1,465
10	0	0,532	0,986	1,254
průměrná hodnota	0	0,5554	1,0975	1,6592

Tabulka naměřených hodnot adhezní síly [MPa] pro PP

PP				
OCEL	0s	30s	60s	90s
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	0	0	0	0
4	0	0	0	0
5	0	0	0	0
6	0	0	0	0
7	0	0	0	0
8	0	0	0	0
9	0	0	0	0
10	0	0	0	0
průměrná hodnota	0	0	0	0

MOSAZ	0s	30s	60s	90s
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	0	0	0	0
4	0	0	0	0
5	0	0	0	0
6	0	0	0	0
7	0	0	0	0
8	0	0	0	0
9	0	0	0	0
10	0	0	0	0
průměrná hodnota	0	0	0	0

HLINÍK	0s	30s	60s	90s
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	0	0	0	0
4	0	0	0	0
5	0	0	0	0
6	0	0	0	0
7	0	0	0	0
8	0	0	0	0
9	0	0	0	0
10	0	0	0	0
průměrná hodnota	0	0	0	0